



招聘信息



学生园地



办公服务导航



重点实验室



校友会

## 科研进展

## 王剑波课题组与合作者在钯催化的卡宾偶联以及C1聚合领域取得新进展

时间: 2021-12-24 09:33:00 来源: 作者: 访问量:

基于金属卡宾的催化反应，特别是交叉偶联反应近年来发展迅速，北京大学化学与分子工程学院王剑波课题组在相关领域开展了一系列研究工作 (*Acc. Chem. Res.* **2013**, *46*, 236; *Chem. Rev.* **2017**, *117*, 13810.)。这些偶联反应的关键步骤是卡宾的迁移插入，而拓展迁移基团是该领域进一步发展的核心。近期，他们实现了含硼基团的迁移，建立了基于卡宾偶联的硼化反应新方法。该反应应用钯催化剂，经过酮衍生的对甲苯磺酰肼与联硼试剂的氧化偶联合成烯基硼酯。烯基硼酯是一类重要的有机合成中间体，其高效、高选择性的合成具有十分重要的意义。和经典的酮经由烯基三氟甲磺酸酯在钯催化下和联硼试剂偶联 (Miyaura硼化) 的方法相比，卡宾偶联的新方法具有一定的优势或互补性 (*J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 9769.)。

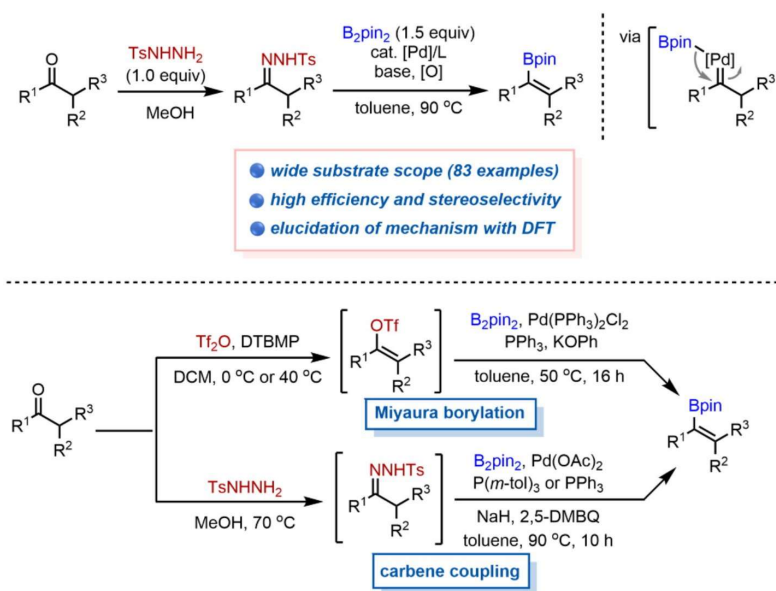


图1. 钯催化氧化偶联合成烯基硼酯

王剑波课题组在卡宾偶联研究方面的另一项重要进展是钯催化的卡宾对碳硅键的不对称插入反应。含硅有机化合物在医药，材料等领域具有广泛应用，因此如何高效、高选择性地构建碳硅键是重要的研究课题。过渡金属催化的卡宾对Si-H键的插入反应是构建碳硅键的一种简单高效的方法，因此相应的卡宾对Si-C键的插入无疑是另外一种新颖高效的构建碳硅键的方法。然而，这种类型的催化反应至今未曾实现，其对映选择性控制将会是更大的挑战。该研究团队采用分步的“氧化加成-卡宾转移插入-还原消除”策略成功实现了钯催化的卡宾对碳硅键的不对称插入，为含有三级或四级手性碳中心的硅杂环戊烷的合成提供了一种新颖高效的方法。通过DFT理论计算，对反应机理及控制立体选择性的关键因素进行了深入的探讨 (*J. Am. Chem. Soc.* **2021**, *143*, 12968.)。

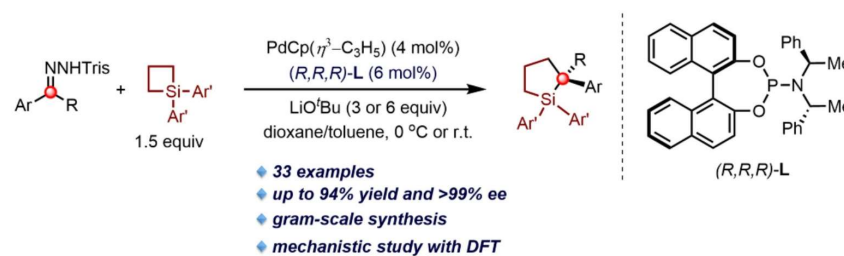


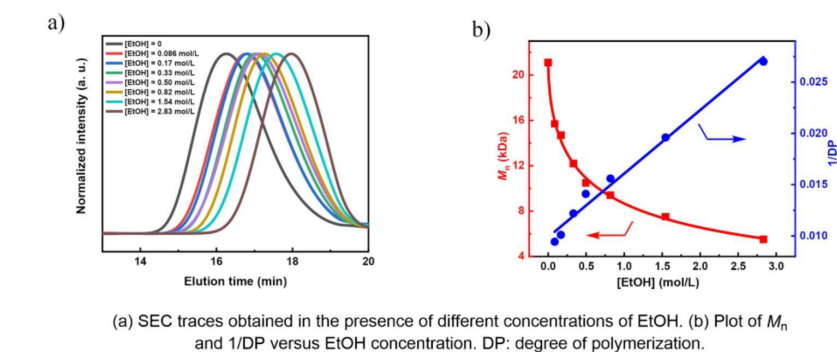
图2. 钯催化卡宾对碳硅键的不对称插入反应

除了在有机合成中的应用外，钯卡宾的迁移插入也是卡宾C1聚合的关键步骤。C1聚合可以得到主链由碳碳单键构成的聚合物，受到广泛的关注。其中，重氮乙酰胺的C1聚合被广泛研究，它可以得到主链每个碳原子都被酯基取代的聚合物，这类聚合物通过传统的烯烃配位聚合方法合成。在近期的研究中，王剑波课题组发展了一种新的引发体系，(环戊二烯基)(烯丙基)钯[Cp( $\pi$ -allyl)Pd]，可以高效地实现重氮乙酰胺的C1聚合。该聚合体系可以兼容不同的烷基、芳基以及活泼官能团取代的单体，并且可以方便地实现聚合物的后修饰。



图3. 钯催化的卡宾聚合

动力学研究表明在聚合反应的初期，分子量就增长到最大值，并且随着转化率的增加，一直保持在最大值附近，说明反应具有慢引发、快速增长的特点。该反应与单体呈现一级动力学关系。此外，还发现当向反应体系中加入水或者小分子醇类时，聚合物分子量明显下降。向体系中加入不同浓度的乙醇时，可以得到不同分子量的聚合物。随着乙醇浓度的增加，聚合物分子量呈现逐渐下降的趋势，并与聚合度的倒数呈现线形关系。通过MALDI-TOF-MS进一步证实，当加入乙醇时，得到的聚合物的端基分别是乙氧基和氢。以上结果说明乙醇可以作为链转移试剂，通过调控乙醇的浓度可以得到不同分子量的聚合物。通过上述实验，该团队提出了相应的反应机理 (*Macromolecules* **2021**, *54*, 10914.)。



#### Reaction Mechanism

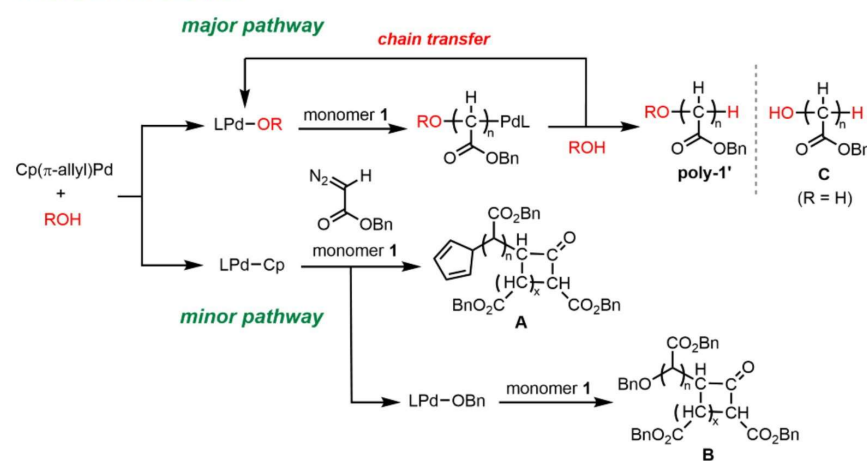


图4. 乙醇对聚合物分子量的影响以及聚合反应机理

以上论文的第一作者分别为北京大学化学与分子工程学院2016级博士研究生平一凡、博雅博士后霍静凤以及2016级博士研究生姚兴奇。王剑波教授、雷鸣教授（北京化工大学）和蓝宇教授（重庆大学/郑州大学）为论文共同通讯作者。相关的DFT理论计算分别由北京化工大学雷鸣团队以及重庆大学/郑州大学蓝宇团队完成。以上课题得到国家自然科学基金委和北京分子科学国家研究中心的资助。

原文链接:

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.1c02331>

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/jacs.1c05879>

<https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.macromol.1c01966>



教师FTP  
试剂平台  
在线办公  
信件通知

办公电话  
北京大学分析测试中心  
书记信箱  
院长信箱



北大化学微信

北京大学化学与分子工程学院 地址: 北京市海淀区成府路292号 邮编: 100871 电话: 010-62751710 传真: 010-62751708